

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-76651

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 L 75/04  
C 08 J 5/18  
C 08 L 89/00  
D 06 M 15/15

識別記号 NGL  
序内整理番号 9267-4F  
L S F

F I

技術表示箇所

7199-3B D 21 H 1/34 B  
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-174242

(22)出願日 平成5年(1993)7月14日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 住友 公莊

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72)発明者 山脛 和夫

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(72)発明者 築山 忠史

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島工場内

(74)代理人 弁理士 三枝 英二 (外4名)

(54)【発明の名称】 機能性蛋白質入りポリウレタン

(57)【要約】

【目的】 本発明は、染色性、透湿性、滑り性、艶、風合い等が改善されたポリウレタンを提供することを目的とする。

【構成】 本発明のポリウレタンは、蛋白質又はその水希釈物に酸を加えた後、イオン強度を下げ、pHを4.2以下に調整し、更に必要に応じて加熱してなる機能性蛋白質素材等の機能性蛋白質素材を添加してなるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 蛋白質又はその水希釈物に酸を加えた後、イオン強度を下げ、pHを4.2以下に調整し、更に必要に応じて加熱してなる機能性蛋白質素材、(2) 蛋白質又はその水希釈物のpHを酸性乃至中性域に調整しイオン強度を下げ、pHを9.0以上に調整し、加熱後pHを6.0以上又は4.2以下に再調整してなる機能性蛋白質素材、(3) 蛋白質を水希釈し、pHを9.0以上に調整してなる機能性蛋白質素材並びに(4) 蛋白質又は上記(1)～(3)の蛋白質素材を架橋剤と混合し、更に必要に応じてアルキル化剤、シップ化剤及び酸からなる群より選ばれた少なくとも1種を加えてなる機能性蛋白質素材からなる群より選ばれた少なくとも1種の機能性蛋白質素材を添加してなるポリウレタン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、機能性蛋白質入りポリウレタンに関する。

## 【0002】

【従来技術とその課題】 化学纖維は天然纖維に比べると、強度があり、耐薬品性及び耐腐食性に優れ、洗濯が容易で乾燥が早く、虫害の恐れがなく、繊になり難いという特徴を有している。しかし、その一方で、染色が一般に困難で使用できる染料に限りがある、風合い肌触りが天然纖維に比べて劣る、透湿性が悪く汗をかくと蒸れ易い等の欠点も指摘されている。

【0003】 ポリウレタンを化学纖維として使用する場合にも上記と同様の欠点がある。またポリウレタンを薄いフィルムとして使用する場合にも、やはりプラスチック特有の風合いと透湿性の悪さ、結露性、蒸れ性等の欠点が依然として残されている。

【0004】 近年、水溶性ゼラチンをポリウレタンの紡糸時に使用し、水中でゼラチンを洗い流し、多孔質の纖維にする技術（特開平4-11012号公報）や微粉碎したコラーゲンをウレタン樹脂に分散添加してウレタン樹脂に天然皮革と同様の外観、感触、吸放湿性を付与する技術（特開平3-255200号公報）が開発されている。しかしながら、これらの技術には、次の欠点がある。特開平4-11012号公報の技術では、使用される水溶性ゼラチンはポリウレタン中に残存せず、そのため得られる纖維には蛋白質の風合いが生かされず、ポリウレタンの風合いは改善されない。また特開平3-255200号公報の技術には、コラーゲンの微粉碎処理に手間を要するばかりでなく、微粉碎品は飛散し易く取扱い難いという欠点がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、染色性、透湿性、滑り性、艶、風合い等が改善されたポリウレタンを提供すべく銳意研究を重ねた結果、ポリウレタンに

ある種の機能性蛋白質素材を添加することにより、所望のポリウレタンが得られることを見い出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0006】 即ち、本発明は、(1) 蛋白質又はその水希釈物に酸を加えた後、イオン強度を下げ、pHを4.2以下に調整し、更に必要に応じて加熱してなる機能性蛋白質素材、(2) 蛋白質又はその水希釈物のpHを酸性乃至中性域に調整しイオン強度を下げ、pHを9.0以上に調整し、加熱後pHを6.0以上又は4.2以下に再調整してなる機能性蛋白質素材、(3) 蛋白質を水希釈し、pHを9.0以上に調整してなる機能性蛋白質素材並びに(4) 蛋白質又は上記(1)～(3)の蛋白質素材を架橋剤と混合し、更に必要に応じてアルキル化剤、シップ化剤及び酸からなる群より選ばれた少なくとも1種を加えてなる機能性蛋白質素材からなる群より選ばれた少なくとも1種の機能性蛋白質素材を添加してなるポリウレタン。

【0007】 上記(1)の機能性蛋白質素材は、特開平4-234962号公報に開示されている。上記(2)の機能性蛋白質素材は、特開平4-234961号公報に開示されている。上記(3)の機能性蛋白質素材は、特開平5-97900号公報に開示されている。

【0008】 上記(1)及び(2)の機能性蛋白質素材を製造するに当って用いられる蛋白質としては、特に生蛋白質、各種鳥類の卵白蛋白質、血清蛋白質等が好ましい。また上記(3)の機能性蛋白質素材を製造するに当って用いられる蛋白質としては、卵白、血清蛋白質の他、ホエー蛋白質、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白質、小麦蛋白質、絹、ペプチド等が使用できる。

【0009】 上記(4)の機能性蛋白質素材の製造法につき以下に詳述する。

【0010】 上記(4)の機能性蛋白質素材を製造するに当り、蛋白質と水（蛋白質水溶液でもよい）及び架橋剤を激しく混合して重付加させる。この際、架橋剤は有機溶媒に溶解させておいてもよい。反応後放置して水相と油相とを分離させる。蛋白質架橋物の大部分は水相に含まれる。

【0011】 ここで使用される蛋白質としては、特に限定されず従来公知の蛋白質の他、上記(1)～(3)の機能性蛋白質素材をいずれも使用できる。この中でも遊離のアミノ基を有する蛋白質及びペプチド類が望ましい。これら蛋白質は1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。蛋白質の使用量は特に制限されるものではないが、蛋白質濃度が通常1～5重量%になるように使用するのがよい。

【0012】 架橋剤としては、蛋白質間の遊離のアミノ基及びアルコール性水酸基と反応して尿素結合、ウレタン結合、酸アミド結合等により蛋白質間に架橋することができ、且つ蛋白質の疎水性度をコントロールできるものである限り、特に限定されるものではない。斯かる架

橋剤としては、例えばジイソシアネート化合物、ジアルデヒド化合物、ジケトン化合物等を挙げることができるが、その中でもジイソシアネート化合物は反応性に富んでいるので、好ましく使用できる。架橋剤の使用量は特に制限されるものではなく、反応されるべき蛋白質の1次構造からアミノ基及びアルコール性水酸基の総モル数を算定して使用量（モル数）を適宜決定すればよい。

【0013】架橋剤を有機溶媒に溶解させる場合、有機溶媒としては、蛋白質と架橋剤の界面付加反応を可能にする公知の有機溶媒を広く使用でき、例えばクロロホルム、トルエン、ヘキサン等を挙げることができる。界面重付加反応に要する時間は、通常1時間以上である。

【0014】蛋白質の疎水性度を余り要求しない場合には、蛋白質と架橋剤とを反応させ、酸によりpHを調整し、得られるゲル状物を沈殿させ、通常の方法に従って機能性蛋白質を分離乾燥させればよい。酸としては、従来公知のものをいずれも使用することができる。

【0015】上記界面重付加反応後、反応液にアルキル化剤及び／又はシップ化剤を加えて蛋白質の疎水性度を調整することで、ウレタン樹脂と機能性蛋白質との相溶性をより一層高めることができる。ここでアルキル化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のアルキル硫酸、ハロゲン化アルキル、スルホン酸アルキル等を挙げることができ、これらはアルキル化剤としての効果と共にpH調整剤としての効果をも有している。またシップ化剤としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばアルデヒド類等を挙げることができる。

【0016】アルキル化反応及び／又はシップ化反応させて得られるゲル状物は、そのまま蛋白質素材として使用することができるが、遠心分離、濾過等の通常の分離手段により水分を除去し、必要に応じて水洗した後、真空式ベルト乾燥機やフリーズドライ機等で乾燥し、粉末として使用することができる。この粉末をジメチルホルムアミド（以下「DMF」という）やジメチルアセトアミド（以下「DMAc」という）に溶かすと溶解する。

【0017】上記（4）の機能性蛋白質素材は、いずれもDMF、DMAc等の有機溶剤に対する溶解性に優れたものである。

【0018】上記で得られる各種機能性蛋白質素材をポリウレタンに添加するに当っては、予め機能性蛋白質素材を添加するDMF、DMAc等の有機溶剤に溶解させ、これをポリウレタンに混合すればよい。機能性蛋白質素材をDMF等に有機溶剤に溶解させるには、溶剤の沸点温度より低い温度、例えばDMFでは50～60℃程度の温度で1時間程度攪拌すればよい。

【0019】ポリウレタンとしては、従来公知のものを広く使用できる。例えば市販品としてエラストラン〔工業用の熱可塑性ウレタン樹脂ペレット、武田バーディシェウレタン工業社製〕等を挙げることができる。斯かる

ポリウレタンは、蛋白質素材と混合する際に、DMF、DMAc等の有機溶剤に溶解されているのが望ましく、上記エラストランもDMF等に溶解させて使用するのがよい。また大日本インキ化学工業（株）製のクリスピオン（繊維用）は、DMFにポリウレタンを溶解させたものであるので、これをそのまま使用することができる。更にグリコールヒジイソシアネートとの反応によりプレポリマーを作成し、DMF、DMAc等の有機溶剤に溶解させ、溶液中でジアミン、ヒドラジン等の鎖延長剤と反応させて15～25重量%のドープ溶液としたものも好適に使用できる。

【0020】上記ポリウレタンはジイソシアネートと各種ジオールとを反応させて製造されるが、ジオールの種類により親水性・疎水性バランスが変化してくる。例えばポリエーテル系のジオールは一般に親水性寄りであり、ポリエステル系のジオールは一般に疎水性寄りである。而してこれら親水性・疎水性に相応する機能性蛋白質を選択することができる。機能性蛋白質素材とポリウレタンの相溶性が一致すれば、ポリウレタンに機能性蛋白質素材を溶解させたり、少し白濁（乳白色の一見コロイド様を呈して均一に分散している）させたりすることができる。

【0021】機能性蛋白質素材のポリウレタンへの添加方法としては、例えば上記DMF、DMAc等の有機溶剤に溶解させた機能性蛋白質素材を、DMF、DMAc等の有機溶剤に溶解させたポリウレタンに添加し、気泡に注意しつつ混合すればよい。

【0022】上記機能性蛋白質素材の添加量は、機能性蛋白質素材の種類等により異なり特に制限されるものではないが、通常ポリウレタン100重量部に対して0.01～20重量部程度、好ましくは1～5重量%程度である。例えばポリウレタンを紡糸して得られるポリウレタン弹性繊維の染色では、機能性蛋白質素材をポリウレタン100重量部に対して1～2重量部程度使用するだけで明らかな効果の発現が認められた。

【0023】ポリウレタンと機能性蛋白質素材とを混合するに当っては、通常15～30重量%のポリウレタンの上記有機溶剤溶液に、通常3～20重量%の機能性蛋白質素材の有機溶剤溶液を添加、混合すればよい。有機溶剤溶液中のポリウレタン濃度は、用途により異なるが、例えばポリウレタンを紡糸して得られるポリウレタン弹性繊維（スパンデックス）ではポリウレタン濃度が24～27重量%程度であるのが好ましいし、ウレタンの薄いフィルムやウレタンのコーティング剤として使用する場合にはポリウレタン濃度が15～20重量%程度であるのが好ましい。また有機溶剤溶液中の機能性蛋白質素材濃度は、粘度や取扱い易さの点で、10～20重量%程度であるのが好ましい。

【0024】

【発明の効果】上記機能性蛋白質素材はポリウレタンに

均一に混ざり込んだ状態になっており、しかも洗濯によっても該素材が洗い流されることもなくポリウレタン中に残存するという特徴を有している。従って機能性蛋白質素材が組み込まれたポリウレタンは、染色性、透湿性、滑り性、艶、風合い等が改善されたポリウレタンとなり得、従来以上の幅広い各種の用途への適用が期待される。

## 【0025】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下単に「部」とあるのは「重量部」を、「%」とあるのは「重量%」をそれぞれ意味する。

## 【0026】実施例1

ポリウレタン弾性繊維（スパンデックス）の風合い改善、染色性改善の例を示す。

【0027】ポリテトラメチレンエーテルグリコール（分子量2000）100部及び4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート200部を反応させて、両末端イソシアネート基のプレポリマーとした後、DMFに溶解してDMF溶液とした。次にエチレンジアミンを添加し、鎖延長反応させて、ウレタン濃度25%、B型粘度計で2000ポイズ（ローターNo. 7、10 rpm、45℃測定）のポリウレタンの紡糸原液（以下これを「A液」という）を得た。

【0028】一方、機能性蛋白質素材は、以下のようにして調製した。即ち、ホエー蛋白質【MLAタイプ、明治乳業（株）製】を水で希釈して蛋白質濃度を3.5%とし、6N-水酸化ナトリウムでpH調整し pH 1.2としたものと、2, 4-トルエンジイソシアネートをクロロホルムに溶解したものを45℃で2時間反応させた。反応後2時間室温静置し、水相を濾過後、95℃の温度で20分間加熱し、次いで析出物を除去し、更に2M-クエン酸でpHを4に調整する。析出した沈殿物が目的の機能性蛋白質素材であり、これは8000 rpmの遠心分離機で回収し、水分含有量90%のペースト状のホエータイプの機能性蛋白質素材を得た。次にこのペーストを乾燥して水分含有量4.5%の粉体のホエータイプの機能性蛋白質素材を得た。この粉体のホエータイプの機能性蛋白質素材をDMFに添加し、よく分散させて60℃の温水中で60分間攪拌しながら溶解させて、10%溶液（以下これを「B液」という）にした。

【0029】A液を40~50℃に保温しながら対ウレタン濃度が2%となるようにB液を添加し、均一に攪拌し、ホエータイプ機能性蛋白質素材入りのポリウレタン紡糸原液（以下これを「C液」という）を得た。

【0030】C液を脱泡後、口径0.2mmのノズルより170℃の加熱空気中に押し出し、溶媒を飛散せながら15デニールの太さの糸に紡糸した。次に1000 rpmの回転数で仮撚りをかけて、油剤に通し、紡速300m/分で巻き取って、ホエータイプ機能性蛋白質素材入りのポリウレタン弾性糸（スパンデックス、本発明

品）を作成した。比較のために、機能性蛋白質素材を添加せずに、A液をそのまま紡糸してポリウレタン弾性糸（比較品）を作成した。

【0031】<官能検査>本発明品及び比較品につき外観の官能検査を行なった。結果を表1に示す。パネル5名全員が、本発明品は自然な感じの風合いを有していると答えた。

## 【0032】

【表1】

10

	肌触り	糸の艶
本発明品	自然な柔らかさ	ダル
比較品	滑りが悪い	ライト

【0033】<染色性試験>室温染色浴【酸性染料（ナイロサンブラックF-WL、サンド（株）製）0%owf、2%owf又は4%owf+酢酸2g/1+サンドゲンNH4%】中に被染物（本発明品及び比較品）とナイロンタフタを15分浸染後、浴比（1:30）で98℃×1時間染色し、余分な染料をナイロンに吸着させた。後処理としてタンニン酸2%液中で70℃×15分処理し、更に吐酒酸2%を追加し70℃×15分処理し、その後水洗し乾燥した。染色終了後、被染物をDMFに分散させて70℃×20分攪拌溶解し、DMF 3%溶液の状態でA450の吸光度を測定し、染色の程度を比較した。結果を表2に示す。

## 【0034】

【表2】

20

染料濃度	本発明品	比較品
0%owf	0.126	0.013
2%owf	0.983	0.588
4%owf	1.944	1.159

【0035】表2から次のことが判る。本発明品は、吸光度が高く、染料を多く吸着しており、外観でも黒の色が鮮明であった。一方、比較品は少し茶色がかったり、明らかに本発明品が綺麗に染上がっていた。

## 【0036】実施例2

30

纖維のコーティング加工を想定してポリウレタンフィルムを調製した。

【0037】A液にB液を添加し、DMFで濃度調整し、対ウレタン重量比が1%の機能性蛋白質素材入りポリウレタン樹脂を得た。比較のために、B液を添加せずに、A液をDMFで濃度調整し、上記と同様にしてポリウレタンフィルムを得た。これらの樹脂をバイレックスガラス平板上に均一な厚さになるように塗布した。これをガラス板のまま45℃で2時間乾熱乾燥後、105℃で2時間乾燥して機能性蛋白質入りのポリウレタンフィルムを得た。これらのポリウレタンフィルムにつき、以

50

下の染色性試験を行なった。

【0038】<染色方法>

染料：オレンジIIの1%液、浴比(50:1)。液は水溶液(テスト1)、硫酸水溶液(pH1.3、テスト2)、硫酸水溶液(pH2.8、テスト3)及び10%芒硝水溶液(テスト4)の4種である。染色温度95℃で60分間本発明品又は比較品を染色し、更にイオン交換水で濯ぎ、40℃で1晩乾燥した。

【0039】吸光度計セルホルダー前面にフィルム(染色済みの本発明品又は比較品)を張り、島津吸光度計UV120-02を用いてA405の吸光度を測定した。結果を表3に示す。尚、染色前の本発明品及び比較品のA600吸光度はそれぞれ0.067、0.064であった。

【0040】

【表3】

実験No.	本発明品	比較品
テスト1	0.303	0.194
テスト2	1.631	1.075
テスト3	0.600	0.371
テスト4	0.546	0.277

【0041】機能性蛋白質素材を添加することにより、染色性が明らかに向上していることが判る。

【0042】実施例3

機能性蛋白質素材入りポリウレタンフィルムの滑り易さの改善例を示す。

【0043】卵白を32メッシュのフィルターに通した後、水で2.5倍に希釈し、クエン酸でpH6.8に調整した。調整卵白を42メッシュのフィルターに通し、更に遠心分離(7000rpm×10分)した。上澄液を電気透析(2501/hr、定電圧：14V)し、電導度950μS/cmとした。透析液を水酸化ナトリウムでpH1.0にし、沸騰水中で30分間加熱し、冷却後100メッシュのフィルターを通した卵白液を得た。

【0044】得られた卵白液に水酸化ナトリウムを加えpH1.2にした。この卵白液を50℃に加温し、一方トルエンジイソアネットをクロロホルムに混ぜた後、加温中の卵白液に入れて2時間攪拌を続けた後、室温に放置し、水相とクロロホルム相に分離した。水相部を遠心分離(8000rpm×10分)により分取した。この上澄液にクエン酸を加えてpH4にすると、卵白タイプの機能性蛋白質素材が析出、沈殿し、再度遠心分離(10000rpm×15分)した。この沈殿物を低温乾燥して、水分4.5%の粉末の卵白タイプ機能性蛋白質素材を得た。

【0045】この粉末にDMFを添加し、攪拌分散させ、その後60℃で30分加熱溶解させて、10%の卵白タイプの機能性蛋白質素材入りDMF溶液を調製し

た。

【0046】一方、工業用ウレタン樹脂ペレット【エクスラン、武田バーディシェウレタン工業社製】20%D MF溶液に、卵白タイプの機能性蛋白質素材の濃度が対ポリウレタンに対して0% (対照)、0.5%、1.5%、3.0%と、ウレタン濃度が一定になるように添加した。

【0047】<ウレタンフィルム上の摩擦度の測定>バイレックスガラス板上にポリウレタンを塗布し、均一な厚さの薄膜を作成した。これを60℃の乾燥器中で1夜乾燥し、更に105℃で3時間乾燥させた。冷却後、ガラス板上のポリウレタンフィルム上にφ20mm×8.27gの金属板を置き、金属板の滑り始める角度を測定して摩擦係数を求めた。結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

濃度%	滑り始める角度	摩擦係数
0	36°	0.635
0.5	30°	0.510
1.5	20°	0.325
3.0	10°	0.158

【0049】表4から、機能性蛋白質素材の添加により、ポリウレタンフィルムの滑り性が改善されたことが判る。

【0050】実施例4

機能性蛋白質素材入りポリウレタンフィルムの滑り易さの改善例を示す。

【0051】実施例3と同様の操作により卵白起源の機能性蛋白質素材を調製した。この機能性蛋白質素材を、大日本インキ化学工業(株)製のクリスピオンS750に、対ポリウレタン濃度が2%になるように添加し、均一になるように攪拌混合した。出来たドープをバイレックスガラス板上に同じ厚さになるようにキャスティングした。製膜は、次の二つの方法により調製した。

【0052】(1)乾式法：ガラス板上をそのまま乾燥器中105℃×30分乾燥し、DMFを除去した。

【0053】(2)湿式法：ガラス板上を水槽に浸漬し、表面を固め、流水に30分晒し、DMFを除去し、ガラス板のまま50℃で乾燥した。

【0054】<ウレタンフィルムの滑り角度の測定>測定条件及び測定方法は実施例3と同じである。結果を表5に示す。

【0055】

【表5】

		乾式法	湿式法
本発明	平均	63.4度	56.4度
	標準偏差	10.5	7.2
対照	平均	90度以上	67.8度
	標準偏差		6.7

n = 20

【0056】表5から、乾式法及び湿式法とも、本発明品の方が滑り性は改善されていることが判る。

【0057】実施例5

機能性蛋白質素材入りポリウレタンフィルムの透湿性の改善例を示す。

【0058】実施例3と同様に操作により、対ポリウレタン濃度が1%になるように卵白タイプの機能性蛋白質素材入りポリウレタン溶液を調製した。

【0059】離型紙上に上記で調製したポリウレタン溶

10

液を塗布し、次に離型紙のまま水中に浸してウレタンを凝固させた。フィルムを剥がし、更に水中で1時間洗浄し、DMFを除去し、45℃の乾燥器で乾燥させた。

【0060】JIS Z 0208のカップ法により、温度40℃、湿度90%におけるポリウレタンフィルムの透湿性を調べた。結果を表6に示す。

【0061】

【表6】

機能性蛋白質素材 (濃度: %)	透湿度 (g / m <sup>2</sup> · 24 hr)
0 (対照)	3777
1	6150

【0062】表6から、機能性蛋白質素材の添加により、ポリウレタンフィルムの透湿性が向上することが判る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.6 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
 D 0 6 M 15/564  
 D 2 1 H 19/10  
 // C 0 8 J 5/02 C F F 7310-4 F